

学校编码: 10384
学号: 20720071150020

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

ZnO 微纳米材料的合成及其性能研究

Synthesis and Properties of ZnO Micro- and Nanomaterials

王伟强

指导教师姓名: 徐 进 副教授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2010 年 6 月

论文答辩时间: 2010 年 6 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2010 年 6 月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪论	1
1.1 ZnO 的结构特点	1
1.2 ZnO 的性质	3
1.2.1 ZnO 的光学性质	3
1.2.2 ZnO 的压电性质	4
1.2.3 ZnO 的气敏性质	4
1.2.4 ZnO 的催化性质	5
1.2.5 ZnO 的铁磁性质	5
1.2.6 ZnO 的场发射性质	6
1.3 ZnO 的制备方法	6
1.3.1 固相法	6
1.3.2 液相法	6
1.3.3 气相法	8
1.4 本论文的主要研究内容	10
参考文献	12
第二章 溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜及光学性质	17
2.1 溶胶-凝胶法	17
2.1.1 溶胶-凝胶法概述	17
2.1.2 溶胶-凝胶法的优点	17
2.2 溶胶-凝胶法制备薄膜的方法	18
2.2.1 旋转涂覆法	18
2.2.2 浸渍提拉法	19
2.2.3 喷涂法	19

2.3 制备 ZnO 薄膜的反应机理	20
2.4 主要仪器与试剂	20
2.4.1 实验所用原料.....	20
2.4.2 实验所用仪器.....	21
2.5 检测仪器	21
2.5.1 X 射线衍射仪.....	21
2.5.2 荧光分光光度计.....	22
2.5.3 紫外-可见分光光度计.....	22
2.6 薄膜制备过程	23
2.6.1 溶胶的制备.....	23
2.6.2 衬底的清洗.....	23
2.6.3 涂膜.....	24
2.6.4 低温预热处理.....	24
2.6.5 高温退火.....	24
2.7 ZnO 薄膜的正交试验设计	25
2.7.1 正交试验设计的相关知识.....	25
2.7.2 正交表的选取和薄膜制备的方案设计.....	26
2.8 ZnO 薄膜的 X 射线衍射实验结果与分析	27
2.8.1 正交实验结果及直观分析.....	27
2.8.2 溶液初始 Zn^{2+} 浓度的影响	30
2.8.3 涂膜层数的影响.....	32
2.9 ZnO 薄膜的光致发光光谱结果与分析	34
2.9.1 正交实验结果及直观分析.....	34
2.9.2 涂膜层数的影响.....	36
2.10 本章小结	39
参考文献	40
第三章 自组装 ZnO 空心球的合成及稀土掺杂发光特性	43
3.1 引言.....	43
3.2 水热与溶剂热合成	45

3.2.1 水热与溶剂热合成基础.....	45
3.2.2 合成的特点.....	46
3.2.3 水热与溶剂热合成程序.....	46
3.3 实验所用原料	47
3.4 检测仪器	47
3.4.1 X 射线衍射仪.....	47
3.4.2 扫描电子显微镜.....	48
3.4.3 透射电子显微镜.....	48
3.4.4 比表面积和孔隙度吸附仪.....	49
3.4.5 热重分析仪.....	49
3.4.6 荧光分光光度计.....	50
3.5 制备工艺	50
3.6 结果与讨论	50
3.6.1 产物的物相分析.....	50
3.6.2 产物的形貌表征.....	53
3.6.3 生长机理的探讨.....	55
3.6.4 ZnO:Eu ³⁺ 的光学性能.....	58
3.7 小结.....	63
参考文献.....	64
第四章 水热法形貌控制合成 ZnO	67
4.1 引言.....	67
4.2 实验所用原料.....	68
4.3 检测仪器.....	68
4.3.1 X 射线衍射仪.....	68
4.3.2 扫描电子显微镜.....	68
4.4 制备工艺.....	69
4.5 结果与讨论.....	69
4.5.1 产物的物相分析.....	69
4.5.2 产物的形貌表征.....	71

4.5.3 生长机理的探讨.....	73
4.6 小结.....	76
参考文献.....	77
第五章 结论.....	79
攻读硕士学位期间发表的论文和专利	80
致 谢.....	81

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Structure of ZnO	1
1.2 Properties of ZnO	3
1.2.1 Optical properties of ZnO	3
1.2.2 Piezoelectric properties of ZnO	4
1.2.3 Gas sensing properties of ZnO.....	4
1.2.4 Catalytic properties of ZnO	5
1.2.5 Ferromagnetic properties of ZnO.....	5
1.2.6 Field-emission properties of ZnO	6
1.3 Growth and Preparation of ZnO	6
1.3.1 Solid phase method	6
1.3.2 Liquid phase method.....	6
1.3.3 Gas phase method	8
1.4 Contents of this work	10
References	12
Chapter 2 Properties of ZnO thin films prepared by sol-gel process	17
2.1 Sol-gel methods	17
2.1.1 Introduction of Sol-gel methods	17
2.1.2 Merit of Sol-gel methods	17
2.2 Methods of preparation of thin films	18
2.2.1 Spin-coating methods.....	18
2.2.2 Dip-coating method	19
2.2.3 Spray method	19
2.3 Growth mechanism	20

2.4 Experimental instruments and chemical reagents	20
2.4.1 Raw materials of the experiments	20
2.4.2 Equipments of the experiments	21
2.5 Characterization tools	21
2.5.1 X-ray diffraction	21
2.5.2 Fluorescence spectrophotometer	22
2.5.3 UV-visible spectrophotometry	22
2.6 Preparation of ZnO films	23
2.6.1 Fabrication of sol	23
2.6.2 Cleaning of the glass substrate	23
2.6.3 Coating films	24
2.6.4 Pre-heating	24
2.6.5 Annealing	24
2.7 Orthogonal design of ZnO thin films	25
2.7.1 Introduction of orthogonal experimental design	25
2.7.2 Experimental design	26
2.8 X-ray diffraction analysis of ZnO thin films	27
2.8.1 Visual analysis	27
2.8.2 Effect of sol concentration on the properties of ZnO films	30
2.8.3 Effect of layers on the properties of ZnO films	32
2.9 Photoluminescence analysis of ZnO thin films	34
2.9.1 Visual analysis	34
2.9.2 Effect of layers on the properties of ZnO films	36
2.10 Conclusions	39
References	40
Chapter 3 Synthesis and optical properties of ZnO:Eu³⁺	43
3.1 Introduction	43
3.2 Hydrothermal and solvothermal synthesis	45
3.2.1 Introduction of hydrothermal and solvothermal synthesis	45

3.2.2 Feature of hydrothermal and solvothermal synthesis	46
3.2.3 Procedure of hydrothermal and solvothermal synthesis	46
3.3 Raw materials of the experiments	47
3.4 Characterization tools	47
3.4.1 X-ray diffraction	47
3.4.2 Scanning electron microscope	48
3.4.3 Transmission electron microscope	48
3.4.4 Specific surface area and porosity sorption	49
3.4.5 Thermogravimetric analysis.....	49
3.4.6 Fluorescence spectrophotometer.....	50
3.5 Preparation	50
3.6 Results and discussion	50
3.6.1 Structural characterization	50
3.6.2 Morphological study	53
3.6.3 Grow Mechanism.....	55
3.6.4 Optical properties of ZnO:Eu ³⁺	58
3.7 Conclusions	63
References	64
Chapter 4 Controlled synthesis of ZnO nanocrystals	67
4.1 Introduction	67
4.2 Raw materials of the experiments	68
4.3 Characterization tools	68
4.3.1 X-ray diffraction	68
4.3.2 Scanning electron microscope	68
4.4 Preparation	69
4.5 Results and discussion	69
4.5.1 Structural characterization	69
4.5.2 Morphological study	71
4.5.3 Grow Mechanism.....	73

4.6 Conclusions	76
References	77
Chapter 5 Conclusions	79
List of publications and patents	80
Acknowledgement	81

厦门大学博士论文摘要库

摘 要

ZnO 是一种新型的直接带隙的宽禁带半导体材料,室温下禁带宽度约为 3.37 eV,同时具有较大的激子束缚 (60 meV),因而可以实现室温或更高温度下的激子诱发的受激紫外辐射发光。作为新一代的宽禁带半导体材料,ZnO 具有优异的光学、电学及压电性能,在透明导电薄膜、表面声波器件、发光二极管、压敏电阻器等诸多领域有着广泛的应用。另一方面,ZnO 还具有丰富的纳米结构,包括纳米线、纳米管、纳米带、纳米环等,各种 ZnO 纳米结构在纳米光电子、气敏传感器、场发射等领域有望得到广泛的应用。因此,对 ZnO 的研究已经成为继 GaN 之后宽禁带半导体研究的又一热点。

本文主要研究工作和结论如下:

1、采用溶胶-凝胶工艺,以二水合醋酸锌、乙二醇甲醚、乙醇胺为反应物,使用旋转涂覆工艺在普通玻璃衬底上制备 ZnO 薄膜,利用 X 射线衍射仪、荧光分光光度计以及紫外-可见光分光光度计等分析仪器,对 ZnO 薄膜的晶体结构、光学质量进行了表征。使用正交试验方法研究了溶胶浓度、热处理温度和涂膜层数对 ZnO 薄膜 c 轴取向和光学质量的影响,基于正交实验的结果,研究了溶胶浓度和涂膜层数两个工艺参数对 ZnO 薄膜性质的影响。

2、采用两步法,在不使用模板的低温条件下合成了 ZnO:Eu³⁺空心微米球。通过溶剂热法制备了前驱体,同时该法简单、温和、经济,是制备自组装空心球结构的有效方法。利用 X 射线衍射、扫描电镜和高分辨透射电镜研究了 ZnO 微米球的结构和形貌,并且探讨了 ZnO 空心微球结构的形成机理,通过光致发光光谱研究了 ZnO:Eu³⁺的光学性质。

3、采用水热法,以六水硝酸锌和六次甲基四胺为反应物,制备了一系列 ZnO 分级结构。研究表明,当加入表面活性剂柠檬酸钠时,柠檬酸根和锌离子形成螯合物,抑制了 ZnO 的(0001)晶面生长,从而实现控制合成 ZnO 特殊纳米结构。

关键词: ZnO; 薄膜; 微-纳米材料; 光致发光

厦门大学博硕士论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库